

# Fiske forrådnelsessensor



**Af Joakim Palmqvist**

**9. b, Skt. Josefsskole, Roskilde**

# Indholdsfortegnelse

<b>1. Indledning</b>	<b>s. 3</b>
<b>2. Problemstilling</b>	<b>s. 3</b>
<b>3. Problemformulering</b>	<b>s. 4</b>
<b>4. Teoretisk baggrund</b>	<b>s. 4</b>
4.1 Forrådnelse i fisk	s. 4
4.2 Trimethylamin	s. 5
<b>5. Hypotese</b>	<b>s. 6</b>
<b>6. Produktet</b>	<b>s. 6</b>
6.1 Overvejelser omkring sensor	s. 6
6.2 Praktisk anvendelse af sensor	s. 8
<b>7. Konklusion &amp; perspektivering</b>	<b>s. 9</b>
<b>8. Referencer</b>	<b>s. 9</b>

Forsidebilledet er taget fra <http://samvirke.dk/forbrug/artikler/kvinderne-ha%E2%80%99-mere-fisk.html>

# 1. Indledning

I Danmark bliver der smidt alt for meget god mad ud. I december 2013 lavede fødevarestyrelsen (Fødevarestyrelsen, 2013) en markedsanalyse, over hvor meget mad der blev smidt ud, og hvilken slags mad der blev smidt ud i de danske hjem. Det bliver nævnt, at selvom vi generelt i de danske husholdninger er imod madspild ofte ender med dagligt, at smide god mad ud simpelthen fordi for meget er blevet tilberedt og det ikke kunne spises op, eller fordi det blev for gammelt inde bag i et køleskab eller fryser, hvor der bare konstant blev fyldt mere og mere på. Udover at der i hjemmene bliver smidt utroligt meget mad ud, bliver der også i supermarkeder og hos distributører smidt mad ud i tonsvis. For eksempel oplyser Coop på deres hjemmeside, at de smider mad ud svarende til 3 procent af deres omsætning, og de har derfor startet en kampagne mod madspild i de forskellige supermarkeder i Coop koncernen (Coop, 2015). Kampagnen indeholder mange gode små ændringer til, hvordan tingene bliver gjort i de danske supermarkeder.

Jeg valgte dette emne, fordi jeg ved, at der hver dag også bliver fanget flere fisk end der bliver forbrugt. Det betyder, at der hver dag bliver smidt fisk ud, fordi den gennemsnitlige fisk ikke kan holde sig længere end 12-14 dage ved 0° (se tabel 1; Andersen og medforfattere, 2003). Fisk er den slags kød, som holder kortest tid efter at dyret er slået ihjel, og jo længere tid der går inden det kommer på køl jo kortere tid holder det. Hvor køligt der er, der hvor det bliver opbevaret, har også noget med holdbarheden at gøre, da den ved bare 2° holder i op til 6 dage kortere end ved 0° (Andersen og medforfattere, 2003).

Mit mål med projektet er, at medvirke til at begrænse madspild ved, at optimere den tid fisk og fiskeprodukter kan sælges. Dette vil gøre en forskel for fiskebestanden, som er under pres fra et stigende forbrug og overfiskning. Det vil også hjælpe fiskehandlere til, at tjene så mange penge, som muligt ved, at undgå, at smide spiseegnet fisk ud, men samtidig sælge friske fisk og dermed give dem et godt omdømme.

Tabel 1. Omtrentlig holdbarhed af fisk ved forskellige opbevaringstemperaturer. Tabel taget fra fødevaredirektoratets *Helhedssyn på fisk og fiskevarer* (Andersen og medforfattere 2003).

Opbevaringstemperatur (°C)	Holdbarhed (dage)	God kvalitet (dage)
0	12-14	ca. 5
2	8-9	ca. 3
5	ca. 6	ca. 1-2

## 2. Problemstilling

Forudsætningen for projektet er, at fiskehandlere hver dag smider fisk ud, som rent faktisk sagtens kunne holde en dag eller to mere. Måske bliver der også solgt fisk, som faktisk er en dag for gamle,

hvilket påvirker smagen. Det gør der højst sandsynligt, da man lige nu bare har en tabel for holdbarhed man følger (se tabel 1). Hvis det er tilfældet, bliver der dagligt landet flere fisk, end der er brug for i forhold til købere. Set i forhold til, at der mange steder bliver overfisket og fiskebestanden derfor falder i disse områder, og også at man ofte hører ordet madspild i nutidens Danmark, er forandring nødvendig. Hvis man fandt den rette teknologi, kunne man måske i fremtiden rette op på nogle af disse problemer, så man ikke risikerer, at købe dårlige fisk mere fordi man følger en upræcis tabel, hvor holdbarheden baseres på en gennemsnitsværdi. Udfordringen er, at fremstille en teknologi, som har den rette størrelse og ikke er alt for dyr, at producere.

### **3. Problemformulering**

Min problemformulering kan opsummeres i to delspørgsmål:

1. Hvilke faktorer kan resultere i ændringer i forrådnelsesprocessen?
2. Er det muligt at lave en sensor som er lille nok til at den kan sidde i kølediske hos fiskehandlere, og kan den produceres billigt nok til at kunne bruges i hele verden?

### **4. Teoretisk baggrund**

#### **4.1 Forrådelse i fisk**

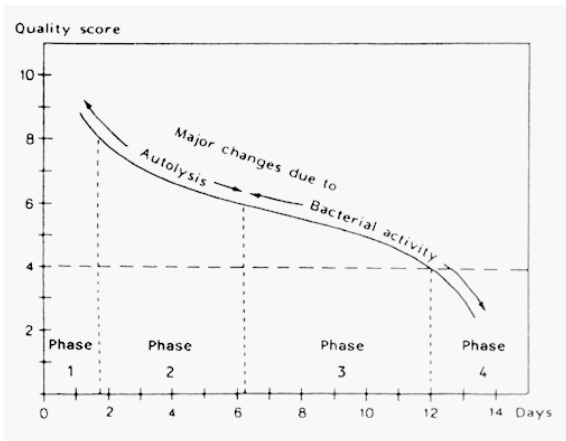
Ifølge Fisheries and Aquaculture Department (2015) bliver nyfangede fisk inddelt i fire forskellige faser efter, at de er blevet landet. Disse faser er (se endvidere figur 1):

Fase 1: Fisken er frisk og har en sød og delikat smag.

Fase 2: Fisken mister sin karakteristiske lugt og smag, og kødet bliver mere mørt men har ingen nye dårlige smage. Konsistensen er stadig behagelig.

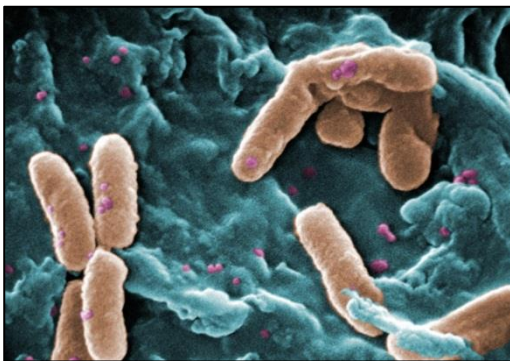
Fase 3: Tegn på forrådnelse begynder at ses og en række af ubehageligt lugtende stoffer begynder at blive udskilt fra fisken. Det er forskelligt fra fisk til fisk hvilke stoffer det er og hvor de udskilles. Et af disse stoffer kan være trimethylamin som giver fisken dens ”fiskede”, ammoniak lignende lugt. Konsistensen bliver enten blød og løbende eller tør og hård, hvilket kommer an på hvad der er for en fiskeart.

Fase 4: Fisken bliver nu karakteriseret som rådden.



Figur 1. Kurve over inddelingen af de fire faser. Kurven bevæger sig ned ad, i takt med at niveauerne af bakterier stiger og tiden går. Det er særligt i fase 3 og 4 at bakterie udviklingen forekommer (Fisheries and Aquaculture Department, 2015)

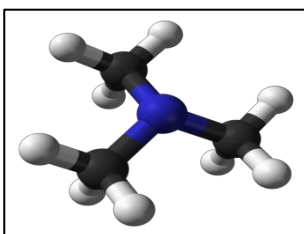
I 3 og 4 fase begynder bakterierne forrådnelsesprocessen og nedbrydningen af væv og kød. Bakterierne *Pseudomonas* (se figur 2) og *Shewanella* i fiskens indre omdanner trimethylaminoxid til trimethylamin i løbet af forrådnelsesprocessen. Begge bakteriearter arbejder aerobt hvilket vil sige, at de skal bruge ilt for, at forårsage nedbrydningen. Ilten får de fra trimethylaminoxid, som dannes i fisken. Bakterierne reducerer dermed trimethylaminoxiden og omdanner den til trimethylamin.



Figur 2. Bakterien *Pseudomonas* som omdanner trimethylaminoxid til trimethylamin ved at reducere oxygen niveauerne. (Billedet er fra wikipedia <http://de.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas#mediaviewer/File:Pseudomonas.jpg>)

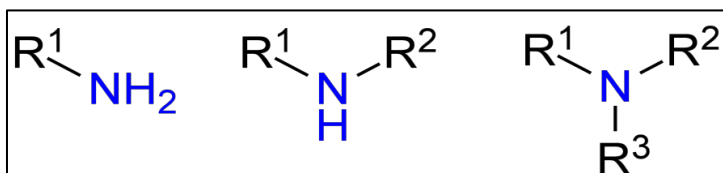
## 4.2 Trimethylamin

Trimethylamin er en organisk forbindelse hvilket betyder, at den er en del af en stor gruppe kemiske forbindelser, som alle er molekyler der indeholder kulstof. Trimethylamin er en tertiær amin, som består af et nitrogen atom med tre kulstof atomer, som alle har tre hydrogen atomer så den kemiske formel kommer til at hedde  $N(CH_3)_3$  (se figur 3).



Figur 3. 3D model af trimethylamin. Den blå kugle symboliserer nitrogen, de sorte kulstofatomer og de hvide hydrogenatomer (Billedet er fra <http://dalje.com/hr-zivot/riba-smrdi-od-glave-alinije-jedina/194490>)

Aminer er derivater af ammoniak. Det betyder, at organiske sidekæder med kulstofatomer har erstattet et eller flere af ammoniakens brintatomer. Figur 3 viser en primær, en sekundær og en tertiær amin. Den primære amin har fået erstattet et af sine brintatomer med en organisk sidekæde som altid indeholder kulstof. Den sekundære har fået erstattet 2 og den tertiære har fået erstattet alle tre.



Figur 4. Primær amin. Sekundær amin. Tertiær amin. R viser de organiske sidekæder som erstatter brintatomerne (Billedet er fra [http://da.wikipedia.org/wiki/Amin#mediaviewer/File:Prim\\_sec\\_tert\\_Amines\\_General\\_Formulae.png](http://da.wikipedia.org/wiki/Amin#mediaviewer/File:Prim_sec_tert_Amines_General_Formulae.png))

Trimethylamin er en farveløs gas, og det er den, som giver rådne fisk deres lugt. Stoffet anses for at være lettere giftigt, og det er irriterende for øjnene og åndedrætsorganerne. Optages trimethylamin får man ret hurtigt efter mavesmerter med opkast, og trimethylamin kan føre til skade på hud, luftveje og fordøjelseskanalen. Lugten alene kan få en til næsten at kaste op, fordi kroppen er programmeret til ikke at indtage rådden mad.

Ved stuetemperatur er trimethylamin en gas, men det bliver oftest solgt i tryktanke eller i en vandblanding hvor det udgør 40 %. Det er en meget hygroskopisk gas hvilket betyder at det er i stand til at tiltrække og holde vandmolekyler fra omgivelserne.

Trimethylamin er en svag base med en  $pK_b = 4,19$  hvilket vil sige at den ligger lige på grænsen til at være en middelstærk base.

## 5. Hypotese

Min hypotese er, at man kan bygge en sensor som er i stand til, at måle på mængden af trimethylamin i luften, og mærke hvornår mængden af gassen er så høj, at den kommer ud gennem gæller, mund og andre åbninger i fiskens krop. Sensoren vil kunne måle mere præcist, hvornår en fisk er for gammel til at kunne spises, eller om den rent faktisk kan holde sig en dag mere end den gennemsnitlige fisk. Det kunne gå hen og betyde meget for fiskeindustrien og kraftigt nedsætte madspildet. Jeg mener, at en sådan sensor kan baseres på nogle af trimethylamins egenskaber, enten som en sensor der registrerer pH ændringer eller som en elektrokemisk sensor der bygges på basis af titaniumdioxid, elektrisk strøm og en spændingsmåler.

## 6. Produktet

I afsnit 6.1 og 6.2 har jeg beskrevet mine overvejelser omkring de to detekteringsmetoder jeg nævner i min hypotese, og som bygger på forskellige egenskaber af trimethylamin. Jeg har desuden beskrevet nogle indledende forsøg jeg har foretaget for at teste sensitiviteten af den ene metode.

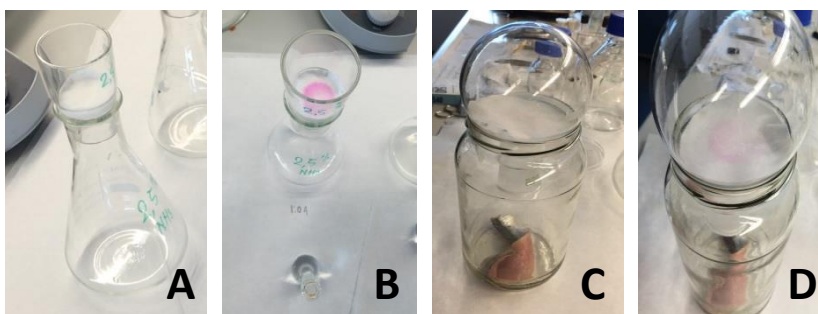
### 6.1 Overvejelser omkring sensor

#### 6.1.1 Sensor baseret på pH detektering.

En oplagt metode til detektion af trimethylamin er ved hjælp af pH måling da det er en base. Når kødet nedbrydes af bakterier, bliver der dog udover trimethylamin også dannet andre stoffer som f.eks. CO<sub>2</sub> hvilket kan medvirke til en forsurelse, og dermed muligvis nedsætter sensitiviteten af denne form for måling. Derfor opsatte jeg et eksperiment for at teste om trimethylamin fra fisk kan måles som en pH ændring. Tanken var at sådan en sensor kunne udvikles til at være på papirform, så et lille stykke papir kunne lægges i hver pakke med fisk. Papirsensoren skulle så fungere ved, at et kemikalie (pH indikator) reagerede med trimethylamin for, at skabe en række farver på et stykke papir. Det skulle virke som en ny form for datomærkning for fisk, også i vakuumpakker i kølediske i supermarkeder, så det blev nemmere for kunder at bestemme, hvilken pakke man helst ville have, og man bedre kunne bedømme hvilken fisk som var friskest.

#### Metode og resultater

Ændring i pH fra neutral eller surt til basisk kan detekteres med pH indikatoren phenophtalein. Inden jeg lavede forsøget med rigtige fisk, testede jeg min forsøgsopstilling, ved at benytte ammoniak i stedet for fisk, da ammoniak minder meget om trimethylamin, selv om det er en lidt svagere base. Forsøgsopstillingen er en beholder med vådt filterpapir med phenophtalein i toppen. Da trimethylamin er en hygroskopisk base vil gassen i teorien søge det våde filterpapir og på den måde forårsage en pH-ændring som kan detekteres med phenophtalein. Jeg startede med at lave ammoniak forsøget som var en erlemeyer kolbe med en enkelt dråbe ammoniak i bunden og en åben tragt i toppen med filterpapiret placeret ovenpå. Der gik kun lige omkring et minut før man kunne se en farveændring i phenophtaleinen hvilket indikerede at forsøget var en succes (figur 5B). Derfra kunne jeg så bevæge mig videre til den næste opstilling som minder meget om den første men adskiller sig på et punkt. Denne opstilling er et rensset syltetøjsglas med en fisk som er langt i forrådnelsesprocessen nede i. Ovenpå placeres en glasballon med et vådt stykke filterpapir, med phenophtalein på, skubbet op i. Først afprøvede jeg opstillingen med den åbne tragt til detektering af trimethylamin fra fisk men uden succes. Grunden til at det ikke virkede, kunne være at den begrænsede mængde trimethylamin som fisken udskiller ikke bliver holdt inde og derfor bare siver ud inden phenophtaleinen når at ændre farve. Derfor skiftede jeg forsøgsopstillingen til syltetøjsglasset og glasballonen da gassen der blev holdt inde i ballonen og derfor ikke bare sivede ud (se figur 5C&D). Tiden det tager for phenophtalinen at skifte farve varierer efter hvor rådden fisken er. Tidsrummet varierer fra over en halv time for fisk som kun lige er begyndt på forrådnelsesprocessen til lige over et minut for fisk som er så langt i processen at deres skæl udskiller grønt slim.



Figur 5. De to forsøgsopstillinger, før og efter phenophtalein reaktion. A og B er forsøgsopstillingen, henholdsvis før og efter reaktion med ammoniak, mens C og D er opstillingen brugt ved detektion af trimethylamin fra fisk ligeledes før og efter reaktion.

### Konklusion på forsøget

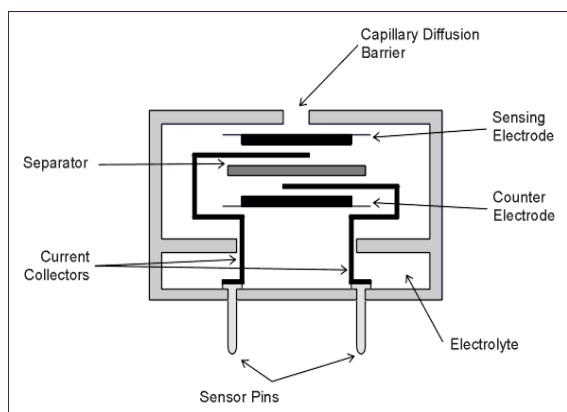
Desværre er denne metode til detektion ikke præcis nok da fisken allerede er langt over punktet, hvor den stadig kan spises, når man kan måle på den indenfor et effektivt tidsrum.

### 6.1.2 Elektrokemisk sensor

I perioden hvor jeg har arbejdet med projektet, har jeg som nævnt overvejet 2 forskellige typer af sensorer. En pH baseret sensor eventuelt i papirform og en elektrokemisk sensor. Jeg gik væk fra ideen med en pH baseret sensor, da jeg kom til at tænke på, at de fleste mennesker nok ikke vil købe noget med en masse kemikalier pakket tæt sammen med deres mad. Desuden er det de færreste, som ville vælge den pakke med fisk som havde en kort holdbarhed tilbage over den med den lange holdbarhed. I så fald skulle prisen nedsættes relativt meget, og måske endda i en sådan grad, at det ikke længere ville kunne betale sig for supermarkedet. Da mine forsøg desuden tydede på at en pH baseret sensor ikke ville være sensitiv nok begyndte jeg, at tænke mere i retning af en elektrokemisk sensor, som så af størrelsesmæssige årsager, højst sandsynligt ikke ville kunne måle på de vakuumpakkede fisk i supermarkeder. Alligevel begyndte jeg, at overveje mulighederne for, at konstruere en mindre sensor, som så ville kunne bruges hos mere traditionelle fiskehandlere og fiskegrossister, der ville kunne have en eller flere i deres kølediske med is og fisk.

### Teoretisk beskrivelse af sensor

Selve sensoren skulle laves efter samme princip, som sensoren på figur 5 (City Technology, 2015).



Figur 9. Opbygning af en elektrokemisk sensor som kan detektere giftige gasser. Billede taget fra Citytech.com (Billedet er fra City Technology, 2015)

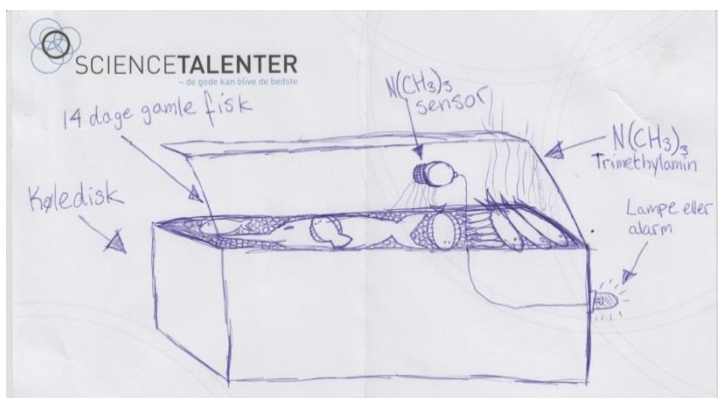


Denne sensor fungerer ved at gassen kommer ned igennem toppen, og takket være ”Capillary Diffusion barrier” kommer gassen ned i begrænsede mængder, så sensoren kan måle på hvert eneste molekyle. ”Sensing Electrode” og ”Counter Electrode” er den del af sensoren som rent faktisk ”senser” at der er noget. ”Separator” er et lille gummi eller silikone stykke som indsættes mellem elektroderne og sørger for, at de ikke kortslutter hinanden. ”Current Collectors” er den del af sensoren som opfanger den elektriske strøm. En elektrolyt er et stof eller en mekanik som fremskynder en proces der ellers ville tage lang tid. Og til sidst de to ”sensor pins” er dem som giver den elektriske strøm til den elektrokemiske sensor.

Jeg har ved at søge på internettet, fundet et bogkapitel om trimethylamin skrevet af Makoto Egashira, Yasuhiro Shimizu, og Yuji Takao (1994), om hvordan man kunne lave en trimethylamin sensor til et formål, der lidt ligner det som jeg søger at opnå. Den artikel, jeg læste, omhandlede nemlig opbygningen af en gas sensor, som blev brugt i sammenhæng med, at fiskene blev trukket på land og så målt for forhøjede trimethylamin niveauer. Det vil sige, at sensoren i princippet kunne bruges til kølediske bortset fra, at den er alt for stor, når den bliver lavet med den metode som disse forfattere beskriver. Min opgave er derfor, at tage nogle af informationerne fra denne artikel og måske bruge dem til, at lave en meget mindre version af denne sensor, som kan bruges i køledisken. I artiklen blev nævnt 3 forskellige stoffer, som reagerede med trimethylamin på hver sin måde, de tre stoffer var  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Chromiumoxid),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Indiumoxid), og  $\text{TiO}_2$  (Titaniumdioxid). Jeg har valgt, at kigge nærmere på titaniumdioxid, da det er det nemmeste at skaffe, det billigste og også viste sig at være det mest sensitive overfor trimethylamin (Egashira og medforfattere, 1994). Sensoren virker ved, at man på en overflade har et lag af titaniumdioxid. Titaniumdioxid kan lede en elektrisk strøm, men den har en mindsket effekt i iltede områder. Derfor vil man, ved at lede en elektrisk strøm gennem et lag af titaniumoxid, måle på ledningsevnen, da den vil stige når luften bliver fyldt med trimethylamin. Grunden til, at den gør det er, at trimethylaminen binder sig til oxygenarter og dermed forhindrer dem i, at mindske strømledningen af titaniumdioxiden. Så med en spændingsmåler vil man kunne måle eventuelle ændringer i spændingen, hvilket vil betyde at trimethylamin er til stede. Jeg har i august 2014 skrevet en mail til Yasuhiro Shimizu, og spurgt om han måske kunne dele noget teknisk information om eventuelle metoder til, at bygge sensoren, men jeg har ikke fået et svar endnu. For at komme videre med denne idé har jeg brug for hjælp og vejledning fra en fysiker eller kemiker med særlig viden indenfor området elektrokemiske sensorer, da teknologien er kompliceret.

## 6.2 Praktisk anvendelse af sensor

Ideen med anvendelsen af sensoren skulle være, at man opdelt køledisken med fisk, i afgrænsede sektioner til hver slags fisk, som kommer i samme fangst. Inde i hver sektion skal sidde en sensor, som måler på Trimethylamin niveauerne, og på den måde effektivt måler præcist hvornår fiskene i den sektion begynder at rådne og blive usunde at spise (se figur 6).



Figur 10. Min originale ide og illustration af hvordan sensoren skulle monteres på køledisken. På denne illustration var jeg endnu ikke kommet på ideen med at dele køledisken op i sektioner.

Når gasniveauerne bliver for høje, skal sensoren sende et signal, til en lampe eller en alarm som enten har et lille display, som beskriver hvilken slags fisk som skal tjekkes, eller også bare en række lamper, en for hver sektion, som så begynder, at lyse når fiskene deri er for gamle. Det vil gøre det nemmere for fiskehandleren at undersøge fiskene, i stedet for bare at smide dem alle sammen ud. Det vil nemlig formindske antallet af fisk, som han skal undersøge om de er bløde eller lugter eller lignende. Desuden er sådan en sensor sandsynligvis også mere sensitiv, og dermed mere præcis, end en menneskelig næse. Derfor vil fiskehandleren måske nogle gange kunne beholde en fisk, som ifølge en gennemsnitsfisk skulle smides ud, fordi den var for gammel men som faktisk ikke er det. Dermed ville fiskehandleren spare penge, og mængden af spiseegnede fisk der smides ud ville formindskes, det vil også forbedre kundernes oplevelse i høj grad, da det drastisk vil nedsætte mængden af dårlige køb af fisk. Hvis det viser sig, at denne type sensorer er dyre at bygge og vedligeholde, kunne anden mulighed være, at man kun havde én sensor, men stadig delte køledisken op i sektioner. Med denne metode skulle man bare have en sensor nede for enden tilsluttet til en computer, som var programmeret til at suge luft ud af sektionerne på skift i for eksempel 5 minutter ad gangen, og hvis den fandt noget, starte en alarm så fiskehandleren kan se på skærmen hvilken sektion der er tale om.

## 7. Konklusion og perspektivering

Ved hjælp af mine forsøg fandt jeg ud af at en sensor baseret på detektering af pH ændringer sandsynligvis ikke vil være tilstrækkelig sensitiv. Jeg har fundet ud af, at teknologien til at lave den elektrokemiske sensor faktisk er opfundet, og måske endda inden for rækkevidde. Der mangler stadig nogle optimeringer for, at få sensoren til at passe til formålet. Jeg skal stadig finde en måde, at konstruere en sensor som har den rigtige størrelse og som ikke er for stor til, at sidde i en almindelig køledisk. Jeg skal også have optimeret en køledisk, så den er designet til, at passe til sensoren, med sektionerne og systemet integreret i den på en god måde. På samme tid må sensoren ikke være dyr, at producere og købe. Jeg skal også undersøge, om det er muligt, at lave en sensor som kan måle på trimethylamin i så små mængder, at man kan detektere dem inden fisken er rådden.

Jeg håber på, at sensoren en dag vil blive en del af fødevestyrelsens smilessystem. Så hvis en fiskehandler har en sensor i sin butik får han en smiley, så kunderne kan se at han har kvalitet og sørger for, at der er friske fisk til dem.

## 8. Referenceliste

JK Andersen, A Büchert, B Koch, O Ladefoged, T Leth, D Licht, L Ovesen, 2003. Helhedssyn på fisk og fiskevarer. Fødevaredirektoratet.

M Egashira, Y Shimizu, Y Takao, 1994. Fish freshness detection by semiconductor gas sensors. I Olfaction and Taste XI (ed. Kurihara, Suzuki, Ogawa) (Fundet på [http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-4-431-68355-1\\_284#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-4-431-68355-1_284#page-1) august 2014)

City technology, 2015. Toxic sensors. (Fundet på [https://www.citytech.com/loader/frame\\_loader.asp?page=https://www.citytech.com/technology/toxic-sensors.asp](https://www.citytech.com/loader/frame_loader.asp?page=https://www.citytech.com/technology/toxic-sensors.asp) januar 2015)

Fisheries and Aquaculture Department, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Quality and quality changes in fresh fish – 5. Post-mortem changes in fish (Fundet på <http://www.fao.org/docrep/v7180e/v7180e06.htm> februar 2015 )

Wikipedia (tysk) – Trimethylamin (<http://de.wikipedia.org/wiki/Trimethylamin>)

Fødevestyrelsen, 2013. Markedsanalyse: Danskernes madspild af forskellige fødevarer (<http://www.dst.dk/da/informationsservice/oss/spiseva.aspx>)

Coop, 2015. Reduktion af madspild. (<https://om.coop.dk/ansvarlighed/miljoe+og+oekologi/madspild.aspx>)